Aus dem chemischen Institut der Universität Breslau.

Untersuchungen über Gleichgewichtszustände im System: Ferricyankalium und Jodkalium.

Inaugural-Dissertation,

welche

nebst den beigefügten Thesen

mit Genehmigung der hohen

philosophischen Fakultät der Königl. Universität Breslau

zur

Erlangung der philosophischen Doctorwürde

Dienstag, den 3. September 1901, mittags 12 Uhr

in der Aula Leopoldina

öffentlich verteidigen wird

Alfred Hoffmann,

Betriebs-Chemiker.

Opponenten:

Cand. astron. **Albert Dinter.**

Cand. phil. **Oswald Bialon.**

Breslau 1901.

Dr. R. Galle's Buchdruckerei, Breslau, Matthiasstrasse 29.

Dem teuren Andenken

meiner Mutter

gewidmet.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41546309_0027

Vorliegende Arbeit wurde im Sommer-Semester 1900 und im Winter-Semester 1900/1901 im chemischen Institut der Universität Breslau ausgeführt.

Es sei mir gestattet, an dieser Stelle meinen hochverehrten Lehrern,

Herrn Geheimen Regierungsrat

Professor Dr. A. Ladenburg

und Herrn

Professor Dr. Abegg

für das mir während meiner Breslauer Studienzeit bewiesene Wohlwollen und Interesse, letzterem besonders für die freundliche Unterstützung bei der Ausführung der folgenden Arbeit meinen herzlichsten Dank auszusprechen.

I.

Einleitung.

Gelegentlich einer in einem oberschlesischen Zinkhüttenlaboratorium vorgenommenen Prüfung und Vergleichung der verschiedenen für die massanalytische Bestimmung des Zinks in Betracht kommenden Methoden hinsichtlich ihrer Bequemlichkeit und Genauigkeit wurde auch eine von Carl Mohr[1]) angegebene, auf der Umsetzung von Ferricyanzink mit Jodkalium in saurer Lösung beruhende Methode untersucht, die früher unter den Methoden zur quantitativen Bestimmung des Zinks von Fresenius[2]) angeführt, jetzt aber wegen eigentümlicher Unregelmässigkeiten, die sich bei ihrem Gebrauche herausgestellt haben, vollständig verlassen worden ist. Es zeigte sich, dass einige Nebenreaktionen störend auf die Methode einwirkten, die namentlich durch das Verhalten des Jodkaliums zum Ferricyankalium hervorgerufen wurden. Eine Untersuchung dieser der Mohr'schen jodometrischen Zinkbestimmungsmethode zu Grunde liegenden Reaktion zwischen Ferricyankalium und Jodkalium besonders in Bezug auf die sich hierbei zeigenden Gleichgewichtsverhältnisse schien daher eine nicht uninteressante Aufgabe.

Die Reaktion zwischen Ferricyankalium und Jodkalium ist schon im Jahre 1858 von Carl Mohr[3]) selbst genauer untersucht worden, doch tragen die Ergebnisse dieser

---

[1]) Dingler, polytechn. Journal 48, 118.

[2]) Anleitung zur quantitativen chemischen Analyse. 2. Aufl.

[3]) Ann. 105, 60.

Untersuchung einen mehr qualitativen Charakter. Er fand, dass die Reaktion je nach der grösseren oder geringeren Konzentration der beiden Komponenten mehr oder weniger vollständig verlief, dass also von einer bestimmten Verdünnung an die Reaktion überhaupt nicht mehr nachweisbar vor sich gehen könnte, dass die Temperatur einen grossen Einfluss auf dieselbe ausübte und dass man durch Zusatz von Salzsäure die Umsetzung quantitativ vollständig machen könnte. Ueber den zeitlichen Verlauf der Reaktion erwähnt er nichts. Den Einfluss der Säure beschreibt er, wie folgt: „Dieselben Erscheinungen, welche eine Ferricyankaliumlösung auf Jodkalium ausübt, findet man wieder, wenn man die beiden Salze in allmählich steigender Verdünnung mit konzentrirter Salzsäure versetzt. An einer bestimmten Grenze angekommen, wird unter den angegebenen Bedingungen keine Jodausscheidung stattfinden. Die Erscheinung der Nachbläuung trat bei diesen Versuchen ein und nahm jede Sicherheit über die Endwirkung weg.“ Die Ursache dieser Erscheinung lässt er ohne Erklärung. Es ist daher ohne Wiederholung der Versuche nicht zu ersehen, ob dieselbe in der vor Eintritt des Gleichgewichtszustandes vorgenommenen Titration oder in der durch Hinwegnahme des Jods eingetretenen Gleichgewichtsstörung und dadurch bedingter Neuausscheidung von Jod zu erblicken ist. Er findet aber, dass man diese Fehlerquelle vermeiden könne, wenn man eine gewogene Quantität Ferricyankalium mit Jodkalium in möglichst wenig Wasser löst und Salzsäure zusetzt. Eine dann vorgenommene Verdünnung hat auf die Reaktion keinen Einfluss. Auf Gruud dieser Thatsache hat Lenssen eine Methode der Ferricyanbestimmung angegeben, welche Mohr in derselben Arbeit auf ihre Genauigkeit geprüft und sehr bedeutende Schwankungen in den Resultaten gefunden hat. Auch hier giebt er keine Erklärung für diese abweichenden Resultate, da er aber durchweg zu hohe Werte erhält, so gilt hierfür wahrscheinlich die zweite der für die Ursache der Nachbläuungserscheinungen gegebenen Erklärungen.

Beim Studium des Einflusses, den eine Temperaturerhöhung auf die Reaktion ausübt, gelangt er zu folgenden Ergebnissen. Eine in der Kälte mit Jod gesättigte Ferrocyankaliumlösung (welche also Ferricyankalium und Jodkalium bei dieser bestimmten Temperatur im Gleichgewichtszustande enthält) nimmt beim Erwärmen weiteres Jod unter Bildung von Ferricyankalium auf. Dampft man die Flüssigkeit ab, so kann man den Prozess bis zu einem gewissen Grenzzustande verfolgen, wo Jod wieder abgegeben wird. Bringt man einen Tropfen dieser Lösung auf ein mit Stärkelösung befeuchtetes Papier, so tritt erst beim Erkalten die Bläuung der Jodstärke wieder auf.

Die Reaktion zwischen Ferricyankalium und Jodkalium gehört in die Reihe derjenigen Reaktionen, bei denen durch oxydirende Verbindungen aus Jodkalium Jod in Freiheit gesetzt wird. Alle diese Vorgänge zeigen, gleichgültig, ob sie zu einem vollständigen oder unvollständigen Gleichgewicht führen, ob sie umkehrbar sind, oder nicht, einen zeitlichen Verlauf und sind wegen des grossen Interesses, das die Messung der Reaktionsgeschwindigkeit für die moderne physikalische Chemie bietet, häufig der Gegenstand eingehender Untersuchungen gewesen, so z. B. die von Th. St. Price [1]) untersuchte Reaktion zwischen Kaliumpersulfat und Jodkalium und die hierher gehörige von Ostwald [2]) studirte Umsetzung von Bromsäure und Jodwasserstoffsäure. Die meisten dieser Reaktionen verlaufen vollständig in einem Sinne, einige ergeben ein chemisches Gleichgewicht, d. h. sie sind umkehrbar. Ein Beispiel für eine zu einem „falschen“ Gleichgewicht führende, d. h. nicht umkehrbare Reaktion ist die nach der Gleichung:

$$K_2Cr_2O_7 + 6\ KJ + 14\ HCl = 8\ KCl + 2\ CrCl_3 + 7\ H_2O + 6\ J$$

verlaufende Umsetzung von Kaliumbichromat, Jodkalium

[1]) Zeitschr. f. phys. Chemie 27, 474.

[2]) ibid. 2, 127.

und Salzsäure, auf welcher eine jodometrische Bestimmung der Chromsäure basirt.

Zur Gruppe der umkehrbaren Reaktionen dieser Art gehört auch die zu untersuchende Reaktion zwischen Ferricyankalium und Jodkalium und die ihr in mancher Beziehung gleichende Einwirkung von Ferrichlorid auf Jodkalium, die ebenfalls schon von Carl Mohr [1]), sehr eingehend und sorgfältig aber von Karl Seubert und seinen Schülern [2]) studirt worden ist.

Es wurde zunächst der Einfluss des gegenseitigen Massenverhältnisses auf das chemische Gleichgewicht zwischen Eisenchlorid und Jodkalium untersucht und zwar an der Hand von Messungen der Reaktionsgeschwindigkeit. Als Normalzeit wurden 18 Stunden angenommen. Die Versuche wurden unter der Voraussetzung, dass der Vorgang nach dem Symbol:

$$\overset{'''}{Fe}\,\overset{'}{R}_3 + \overset{'}{M}J = Fe\overset{I}{R}_2 + \overset{I\,I}{M}R + J$$

verlaufe, dergestalt ausgeführt, dass einmal die Menge des Jodkaliums, bei der zweiten Versuchsreihe die Menge des Eisenchlorids variirt wurde. Als geeignetste Konzentrationen erwiesen sich 0,01 n - Lösungen, deren Multipla nach der Gleichung:

$$x\ Fe\,Cl_3 + y\ KJ = \ldots .$$

in Milligrammen auf 100 cm^3 Gesamtvolumen der Lösung zur gegenseitigen Einwirkung gebracht wurden. Die Reaktion ging am Anfange sehr rasch vor sich, um so schneller, je grösser die Zahl der auf das Eisenchlorid einwirkenden Jodkaliummoleküle war. Die Reaktionsgeschwindigkeit ging dann aber sehr langsam in den Endzustand über. Das Gleichgewicht wurde durch Zusatz neuer Moleküle Jodkalium nach der entgegengesetzten Richtung verschoben. Diese Verschiebung nahm aber bei weiterer Vermehrung der Jodkaliummoleküle sehr stark ab

[1]) Ann. 105, 53.

[2]) Zeitschr. f. phys. Chemie 5 (334–353); 7 (137–153, 393–405); 9 (212–227).

und war von 6 Molekülen Jodkalium an so gering, dass bei einer Ausscheidung von ca. 97 % freien Jods das Gleichgewicht für grössere Jodkaliumkonzentrationen praktisch dasselbe blieb.

Wesentlich anders verläuft die Reaktion bei Anwendung überschüssigen Eisenchlorids. Auch hierdurch wird das Gleichwicht nach der Richtung der vollständigen Umsetzung hin verschoben, jedoch am Anfang in viel geringerem Masse als bei einem Ueberschuss von Jodkalium. Trotzdem wird aber hierbei bei einem Mengenverhältnis 1 KJ : 20 $Fe Cl_3$ die Jodausscheidung vollständig, während selbst bei 1 $Fe Cl_3$: 50 KJ nur 96,6 % der theoretisch ausscheidbaren Jodmenge erreicht wurden. Bedeutende Gleichgewichtsverschiebungen finden statt bei Ersatz des KJ durch HJ. Auch die Avidität der Säure, die an das Eisen gebunden ist, scheint einen grossen Einfluss auf das chemische Gleichgewicht auszuüben So wirkt z. B. Ferrisulfat viel weniger fördernd auf die Reaktionsgeschwindigkeit ein als das Ferrichlorid, und Ferriacetat und Jodkalium setzen sich bei der gleichen Konzentration überhaupt nicht mehr um. Eine Temperatursteigerung beschleunigt natürlich in allen diesen Fällen den Reaktionsverlauf. F. W. Küster [1]) hat diese Thatsache durch die Theorie der Elektrolyte erklärt und gefunden, dass dieselbe auch für alle sich bei dieser Reaktion abspielenden Vorgänge eine fruchtbare Anwendung finden kann.

II.

Theorie des chemischen Gleichgewichts.

Viele chemische Vorgänge verlaufen derart, dass sich aus den ursprünglich vorhandenen Stoffen nicht vollständig neue bilden, sondern dass neben diesen die ursprünglichen bestehen können und zwar unter gleichen Bedingungen immer in demselben Verhältnis. Solche Vorgänge nennt

[1]) Zeitschr. f. phys. Chemie 11, 165.

man reziprok und den Zustand selbst ein chemisches Gleichgewicht. Es sind dann die Geschwindigkeiten, unter denen sich jeder Stoff bildet oder zersetzt, gleich geworden. Grundlegend für diese Theorie ist das Gesetz, dass die chemische Wirkung der aktiven Masse eines Stoffes, d. h. der in der Volumeneinheit enthaltenen Menge desselben proportinal ist (Massenwirkungsgesetz). Wenn also bei einer chemischen Reaktion die aktive Masse eines Stoffes immer mehr abnimmt, die des neu entstehenden sich aber fortwährend vermehrt, so wirken die Tendenzen der Neu- und Rückbildung der betreffenden Stoffe einander entgegen, die Reaktion wird gehemmt und tritt in den Gleichgewichtszustand. Wird nun durch irgend eine Ursache das hindernde Moment beseitigt, etwa durch Ausscheiden eines Stoffes aus der Phase (z. B. als Niederschlag, als entweichendes Gas), dann geht die Reaktion weiter vor sich und kann praktisch bis zum Ende verlaufen. Alle Methoden der quantitativeu Analyse beruhen auf der Anwendung solcher Vorgänge.

Man unterscheidet homogenes und heterogenes Gleichgewicht, je nachdem das betrachtete Gebilde in jedem Teile die gleiche Beschaffenheit hat oder nicht. Das homogene Gleichgewicht ist also durch chemische und physikalische Gleichartigkeit in allen seinen Teilen definirt, die folglich bei gleichem Druck und gleicher Temperatur gleiche Zusammensetzung zeigen. Bei den folgenden Untersuchungen haben wir es nur mit homogenen Gebilden zu thun.

Eine umkehrbare Reaktion kann symbolisch durch folgende Gleichung ausgedrückt werden:

$$A_1 + A_2 + A_3 + \ldots . \rightleftarrows B_1 + B_2 + B_3 + \ldots .,$$

in welcher A_1, A_2, A_3, ... die unter einander in Wechselwirkung tretenden, B_1, B_2, B_3 .... die dabei neu entstehenden Stoffe und das Zeichen $\rightleftarrows$ die vor- und rückwärts verlaufende und zu einem Gleichgewicht führende Reaktion bedeutet.

Bezeichnet man mit a_1, a_2, a_3, ... die Konzentrationen der Stoffe A_1, A_2, A_3, ... und mit b_1, b_2, b_3, ... die Konzentrationen der Stoffe B_1, B_2, B_3, ... mit v und v_1 die Geschwindigkeiten der entgegengesetzt verlaufenden Reaktionen, so gelten die Gleichungen;

$$v = k \cdot a_1 \cdot a_2 \cdot a_3 \ldots .$$
$$v_1 = k_1 \cdot b_1 \cdot b_2 \cdot b_3 \ldots .$$

wo k und k_1 zwei von den äusseren Bedingungen abhängige Konstanten darstellen.

Im Gleichgewichtszustande ist:

$$v = v_1 = k \cdot a_1 \cdot a_2 \cdot a_3 \ldots = k_1 \cdot b_1 \cdot b_2 \cdot b_3 \ldots .$$

Hieraus ergiebt sich:

$$\frac{a_1 \cdot a_2 \cdot a_3 \ldots}{b_1 \cdot b_2 \cdot b_3 \ldots .} = \frac{k_1}{k} = C$$

Beteiligen sich an einem solchen Vorgange mehrere Moleküle eines Stoffes, die wir mit n_1, n_2, n_3, ... und m_1, m_2, m_3, ... bezeichnen wollen, so ergiebt sich die allgemeinste Form der Massenwirkungsformel in der Gleichung:

$$\frac{a_1^{n_1} \cdot a_2^{n_2} \cdot a_3^{n_3} \ldots .}{b_1^{m_1} \cdot b_2^{m_2} \cdot b_3^{m_3} \ldots .} = C .$$

III.

Der Gleichgewichtszustand zwischen Ferricyankalium und Jodkalium in neutraler Lösung.

Das angewandte Ferricyankalium wurde durch zweimaliges Umkrystallisiren des käuflichen Salzes analysenrein in schön hellroten kleinen Krystallen erhalten. Das Jodkalium (von F. W. Kahlbaum bezogen) enthielt keine Jodsäure. Zum Titriren des Jods diente eine ca. 0,01 n = Thiosulfatlösung, die wegen der Veränderlichkeit des Titers alle Tage gegen eine titrirte Jodlösung neu eingestellt wurde. Auch die Lösungen von Ferricyankalium und Jod-

kalium mussten täglich neu bereitet werden, weil die Ferricyankaliumlösungen, namentlich die konzentrirteren, sich unter Ausscheidung grüner Flocken zersetzen und aus Jodkalium durch die Einwirkung des Sauerstoffs der Luft Jod in Freiheit gesetzt wird. Um zu prüfen, ob die Ferricyankaliumlösung oxydirend auf Thiosulfat einwirkt, wurden besondere Versuche angestellt, welche keine nachweisbare Einwirkung ergaben.

Die Ausführung der Versuche gestaltete sich folgendermassen:

Genau abgewogene Mengen von Ferricyankalium und Jodkalium wurden in Wasser gelöst und auf das der jeweiligen Konzentration entsprechende Volumen gebracht. Die Lösungen wurden in einem auf 25° gehaltenen Thermostaten vorgewärmt und dann unter gutem Umschütteln, um Konzentrationswirkungen zu vermeiden, vermischt. Dies geschah in durch eingeschliffene Glasstopfen gut verschliessbaren Flaschen, damit einer Verflüchtigung des Jods möglichst vorgebeugt wurde. Der oxydirende Einfluss des Luftsauerstoffs wurde dadurch eliminirt, dass die Mischungsflüssigkeit die Flaschen nahezu anfüllte. Obwohl der Gleichgewichtszustand selbst bei den verdünnteren Lösungen praktisch schon nach 100—200 Minuten erreicht war, wurde die Bestimmung des ausgeschiedenen Jods der Sicherheit halber erst nach einer Versuchsdauer von 10 Stunden ausgeführt. Zur Titration wurden 50—100 cm^3 der Mischungsflüssigkeit angewandt. Auf Zusatz der Stärkelösung nahm die rotbraune Flüssigkeit eine schwarzgrüne Farbe an, die gegen Ende der Titration der Blaufärbung der Jodstärke Platz machte. Der Umschlag ins Gelbe war sehr scharf. Die in folgender Tabelle dargestellten Ergebnisse sind in Normalitäten des theoretisch ausscheidbaren Jods ausgedrückt.

Tabelle 1.

Normalität Fe^{---}	Normalität J'	Gleichgewicht
0,033...	0,5	0,179 . 0,033..J
0,033...	0,25	0,089 . 0,033..J
0,25	0,033...	0,045 . 0,033..J
0,033...	0,1	0,044 . 0,033..J
0,1	0,033...	0,014 . 0,033..J
0,05	0,1	0,0203. 0,05 J
0,1	0,05	0,010 . 0,05 J
0,05	0,05	0,009 . 0,05 J

Die Resultate zeigen, dass selbst bei verhältnismässig konzentrirteren Lösungen die Einwirkung des Jodkaliums auf das Ferricyankalium in neutraler Lösung eine ziemlich minimale ist. Eine 0,033...n = Ferricyankaliumlösung und eine 0,5 n = Jodkaliumlösung, deren Molekulverhältnis also dem Ausdruck:

$$K_3 Fe Cy_6 + 15 KJ$$

entsprechen würde, setzen einander nur zu 17,9% um, 0,05 n = Lösungen der beiden Salze nur zu ca. 1 %.

Wie man aus den Gleichgewichtsdaten ersieht, ist die Reaktion fast nur von der einen Komponente, dem Jodkalium, abhängig. Die Konzentration des ausgeschiedenen metallischen Jods ist annähernd proportional der Jodionenkonzentration, dagegen in sehr geringem Masse abhängig von der Ferricyankonzentration. Nur bei grösserer Ferricyankonzentration zeigt sich ein bedeutenderer Einfluss auf das Gleichgewicht. Wir sahen, dass bei der Reaktion zwischen Ferrichlorid und Jodkalium gleichfalls die Jodionen das Uebergewicht bei der Umsetzung hatten, jedoch nicht in so auffallender Weise wie hier.

Was die Erklärung des Wesens der Reaktion zwischen

Ferricyankalium und Jodkalium betrifft, so wäre die Annahme der Bildung einer intermediären, additionellen Verbindung von Ferricyankalium und Jodkalium oder von Ferrocyankalium und Jod nicht ganz unberechtigt. Eine derartige Verbindung existirt in der That und ist zuerst von Preuss[1]) als gelbes, krystallinisches, sehr unbeständiges Salz erhalten worden. Auch Carl Mohr[2]) hat diese Verbindung dargestellt und ihr der Analyse nach die Formel:

$$K_3\,Fe\,Cy_6\,.\,KJ$$

gegeben. Er fasst sie als Doppelsalz auf. Die Unbeständigkeit des Salzes aber, sowie die Art der Darstellung aus den Komponenten Ferrocyankalium und Jod sprechen mehr für die Auffassung als additionelle Anlagerung von Jod an Ferrocyankalium, also für die Formel:

$$K_4\,Fe\,Cy_6\,.\,J\,.$$

Analog wurde der Mechanismus der Einwirkung von Eisenchlorid auf Jodide von Seubert und Dorrer[3]) durch die intermediäre Bildung eines Eisenchlorojodids $FeCl_2\,J$ erklärt. Diese Verbindung wurde von ihnen auch in alkoholischer Lösung direkt aus Eisenchlorür und Jod erhalten und die Eigenschaft derselben nachgewiesen, sich durch Wasser langsam unter Abscheidung von Jod zu zerlegen. Hiernach würde die Reaktion zwischen Eisenchlorid und Jodkalium in zwei neben einander verlaufenden Reaktionen vor sich gehen:

$$1)\quad Fe\,Cl_3 + KJ = Fe\,Cl_2\,J + K\,Cl$$
$$2)\quad Fe\,Cl_2\,J \rightleftarrows Fe\,Cl_2 + J\,.$$

Die Giltigkeit der Gleichung 1) gegenüber der sogenannten Duflos'schen Gleichung, nach welcher die Reaktion symbolisch

$$Fe\,Cl_3 + 3\,KJ = Fe\,Cl_2 + 3\,K\,Cl + J$$

geschrieben werden müsste, wurde von den Autoren durch zahlreiche Versuche sehr wahrscheinlich gemacht.

[1]) Ann. 29, 323.
[2]) Ann. 105.
[3]) Zeitschr. f. anorg. Chemie 5, 432.

Ein Zweifel über die Molekülzahl der bei der Einwirkung von Ferricyankalium auf Jodkalium beteiligten Stoffe ist natürlich nicht möglich; die Gleichung lautet:

$$K_3\,Fe\,Cy_6 + KJ \rightleftarrows K_4\,Fe\,Cy_6 + J$$

Schon Carl Mohr drückt den Vorgang nach der damaligen Schreibweise in folgenden zwei Gleichungen aus:

1) $2\,(Fe\,Cy_3\,2\,K) + J = Fe_2\,Cy_6\,3\,K,\ JK;$

2) $Fe_2\,Cy_6\,3\,K + KJ = 2\,(Fe\,Cy_3\,2\,K) + J\ .$

Sehr wahrscheinlich verläuft aber aus den angeführten Gründen die Reaktion ähnlich den für die Reaktion zwischen Ferrichlorid und Jodkalium angenommenen Gleichungen in zwei nebeneinander hergehenden Prozessen:

1) $K_3\,Fe\,Cy_6 + KJ = K_4\,Fe\,Cy_6\ .\ J$

2) $K_4\,Fe\,Cy_6\ .\ J \rightleftarrows K_4\,Fe\,Cy_6 + J\ .$

Auch bei dieser Reaktion würde also durch die Annahme einer, wenn auch sehr geringen Bildung eines Zwischenproduktes der von D.J. Carnegie[1]) gegen die Gleichung

$$Fe\,Cl_3 + KJ = Fe\,Cl_2 + J$$

gemachte Einwand widerlegt sein, dass nämlich in diesem Falle das Jodkalium „figures as a direct reducing agent — a rôle with which this substance is not generally credited".

IV.

Der Gleichgewichtszustand zwischen Ferricyankalium und Jodkalium in saurer Lösung.

Die Versuche wurden in derselben Weise ausgeführt wie die bei der Untersuchung des Gleichgewichtszustandes in neutraler Lösung. Es ergab sich aber, dass in saurer Lösung das Gleichgewicht in Bezug auf die Temperatur ausserordentlich beweglich war. Selbst geringe Temperaturschwankungen, wie sie durch kurzes Herausnehmen der Flaschen aus dem Thermostaten stattfanden, ergaben ver-

[1]) Chem. News 60, 87.

hältnismässig grosse Differenzen, sodass das Gefäss, welches das zu titrirende Quantum der Reaktionsflüssigkeit enthielt, während der Titration in Wasser von 25° eingetaucht werden musste. Ebenso wurde bei den bei 0° vorgenommenen Versuchen 50 – 100 cm^3 vermittelst einer auf 0° geaichten Pipette in ein vollständig von Eis umgebenes Gefäss einlaufen gelassen, in welchem die Titration vorgenommen wurde.

Als geeignetste Konzentration wurde die Kombination 0,05 $K_3 Fe Cy_6$: 0,1 KJ gewählt und die Säure in variirenden Mengen der jeweiligen Konzentration entsprechend zugesetzt. Für diese Untersuchungen waren von den gewöhnlichen Säuren nur Salzsäure und Essigsäure anwendbar, weil z. B. Schwefelsäure und Salpetersäure Nebenwirkungen hervorrufen. Beim Zutritt des Luftsauerstoffs färbte sich die frei gewordene Ferrocyanwasserstoffsäure blau. Die Pipetten waren daher nach dem Auslaufen der Mischungsflüssigkeit mit einer feinen, durchsichtigen blauen Schicht überzogen, und nach beendigter Titration resultirte eine schön grüne von der Kombination: gelb ($K_3 Fe Cy_6$) und blau ($H_4 Fe Cy_6$ an der Luft) herrührende Farbe. Da s Jod wurde wieder mit einer ca. 0,01 n = Thiosulfatlösung gemessen. Die Versuchsresultate sind in den Tabellen 2– 5 zusammengestellt.

Die Tabellen enthalten die im Gleichgewicht vorhandenen Mengen an Ferricyanionen, Jodionen, Ferrocyanionen und Jodmetall und zwar in Millimol ausgedrückt.

Tabelle 2.

$Fe Cy_6$	J^-	H^+(HCl)	J	J^-	$Fe Cy_6$	$Fe Cy_6$
						t=25°
50	100	50	10,55	89,45	10,55	39,45
„	„	100	16,80	83,20	16,80	33,20
„	„	166,66..	23,20	76,80	23,20	26,80
„	„	200	25,65	74,35	25,65	24,35
„	„	250	29,15	70,85	29,15	20,85
„	„	333,33..	33,60	66,40	33,60	16,40

Tabelle 3.

$FeCy_6^{---}$	J^-	H^+(HCl)	J	J^-	$FeCy_6^{---}$	$FeCy_6^{---}$
						$t = 0^0$
50	100	50	15,55	84,45	15,55	34,45
„	„	100	24,20	75,80	24,20	25,80
„	„	166,66..	31,50	68,50	31,50	18,50
„	„	200	33,90	66,10	33,90	16,10
„	„	250	37,70	62,30	37,70	12,30
„	„	333,33..	43,05	56,95	43,05	6,95

Tabelle 4.

$FeCy_6^{---}$	J	$H^+(C_2H_4O_2)$	J	J	$FeCy_6^{---}$	$FeCy_6^{---}$
						$t = 25^0$
50	100	50	2,215	97,785	2,215	47,785
„	„	100	2,235	97,765	2,235	47,765
„	„	166,66..	2,290	97,710	2,290	47,710
„	„	200	2,310	97,690	2,310	47,690
„	„	250	2,335	97,665	2,335	47,665

Tabelle 5.

$FeCy_6^{---}$	J^-	$H^+(C_2H_4O_2)$	J	J^-	$FeCy_6^{---}$	$FeCy_6^{---}$
						$t = 0^0$
50	100	50	4,340	95,660	4,340	45,660
„	„	100	4,410	95,590	4,410	45,590
„	„	166,66..	4,505	95,495	4,505	45,495
„	„	200	4,550	95,450	4,550	45,450
„	„	250	4,610	95,390	4,610	45,390

Die stark dissoziirte Salzsäure ruft eine ganz bedeutende Gleichgewichtsverschiebung hervor, während die Essigsäure dagegen ihrem kleinen Affinitätskoeffizienten gemäss ausserordentlich schwach wirkt. So erzeugt z. B. 0,2 n - Salzsäure eine Jodausscheidung von 51 % des theoretischen Jods, während die Essigsäure von derselben Konzentration nur 4,6 % Jod ausscheidet, also ungefähr

nur doppelt soviel als in neutraler Lösung gleicher Konzentration (2,1 %). Auch nimmt die Umsetzung mit steigender Konzentration der Salzsäure stark zu (s. auch die Kurventabelle im Anhang) im Gegensatz zur Essigsäure, deren Konzentration für das Gleichgewicht fast gar nicht in Betracht kommt. Die Wirkungsweise der Säure erklärt sich daraus, dass sich durch die Zuführung von H-Ionen das Dissoziationsverhältnis der reagirenden Stoffe insofern ändert, als die freien Säuren der beteiligten Salze entstehen. Der Vorgang wird symbolisch durch die Gleichungen ausgedrückt:

1) $2\ K_3FeCy_6 + 6\ HCl = 2\ H_3FeCy_6 + 6\ KCl$

2) $2\ KJ \quad + 2\ HCl = 2\ HJ \quad + 2\ KCl$

3) $2\ K_3FeCy_6 + 2\ KJ + 8\ HCl =$

$2\ H_4FeCy_6 + 8\ KCl + J_2$ oder:

$2\ FeCy_6^{---} + 2\ J + 8\ H^+ \rightleftarrows 2\ FeCy_6^{----} + J_2$

Der Jodwasserstoff ist wie das Jodkalium praktisch nahezu vollständig in seine Ionen gespalten, hierdurch kann also eine Aenderung im Gleichgewichtszustande nicht hervorgebracht werden. Die Ferrocyanwasserstoffsäure dagegen ist, wie aus ihrer Leitungsfähigkeit hervorgeht, eine schwache Säure. Die Ferrocyanionen werden in ihrer Wirksamkeit stark herabgemindert, und die Folge davon ist eine Verkleinerung der Geschwindigkeit auf dieser Seite der Gleichung. Hieraus würde zu schliessen sein, dass die Ferricyanwasserstoffsäure, für welche Leitfähigkeitsmessungen nicht vorgefunden wurden, stärker dissoziirt, also eine stärkere Säure ist, als die Ferrocyanwasserstoffsäure. Für diesen Schluss spricht die grössere Löslichkeit des Ferricyankaliums in Wasser, sowie der Umstand, dass Ferricyankalium wie die starken Elektrolyte ohne Wasser krystallisirt.

Zur Verdeutlichung der Wirkungsweise der H-Ionen auf den Gleichgewichtszustand möge die graphische

Darstellung durch Kurven (s. Kurventabelle im Anhang) dienen.

Auf der Abscissenachse sind die H-Ionenkonzentrationen in Normalitäten, auf der Ordinatenachse die cm^3 0,1 n = Thiosulfat, auf 20 cm^3 Reaktionsflüssigkeit bezogen, aufgetragen. Die obere Kurve stellt die Einwirkung der H-Ionen bei 0°, die untere die bei 25° dar.

Bei Anwendung von 0,5 n = Salzsäure schied sich das Jod krystallinisch ab und wurde deshalb mit Schwefelkohlenstoff ausgeschüttelt. Die Titration in Schwefelkohlenstoff ergab, dass bei dieser Konzentration der Salzsäure die Reaktion vollständig von links nach rechts verlaufen d. h. alles theoretisch abscheidbare Jod in Freiheit gesetzt worden war.

Es war von Interesse zu prüfen, in wieweit das Massenwirkungsgesetz auf diese Gleichgewichtszustände in Anwendung gebracht werden konnte. Aus der Gleichung

$$2\,FeCy_6^{---} + 2\,J^- + 8\,H^+ \rightleftarrows 2\,FeCy_6^{----} + J_2$$

folgt, dass der Ausdruck:

$$H^8 \left(\frac{FeCy_6^{---}}{FeCy_6^{----}}\right)^2 \cdot \frac{J^{-2}}{J_2} = k$$

konstant sein müsste. Bei der Aufstellung dieser Gleichung muss aber berücksichtigt werden, dass, wie Noyes[1]) und Jakovkin[2]) gezeigt haben, die Verbindung KJ_3 zu der sich das frei gewordene Jod mit Jodkalium verbindet, bei Gegenwart von einem Ueberschuss von Jodkalium praktisch nicht in KJ und J_2 dissoziirt ist, sondern die Ionen K^+ und J_3^- bildet.

Zur Berechnung der im Gleichgewicht vorhandenen J_3^- = Ionen dient folgende Ueberlegung:

Sei x die gesuchte Konzentration der Trijodionen, G die molekulare Menge des titrirten Jods und A die der

[1]) Zeitschr. f. phys. Chemie 6, 401.

[2]) ibid. 13, 539; 20, 19.

Konzentration des Jodkaliums entsprechende Jodionenkonzentration, dann ist:

$$J_3^- = x$$
$$J_2 = G - x$$
$$J^- = A - 2(G - x) - 3x = A - 2G - x$$

Nach Jakovkin gilt zwischen Trijodionen, Jodionen und metallischem Jod die Beziehung:

$$\frac{J_3^-}{J^- \cdot J_2} = k = 714{,}3 \ (25^0)$$

Setzt man die obigen Werte in diese Gleichung ein, so erhält man:

$$\frac{x}{(A - 2G - x)(G - x)} = 714{,}3 \ .$$

Die aus dieser Gleichung berechneten Werte für x ergeben sich nahezu gleich G, d. h. es sind fast ausschliesslich Trijodionen in der Lösung und die vorhandene Menge an molekularem J_2 entspricht nur der Löslichkeit des Jods in Wasser.

Aus der Gleichung:

$$\frac{J_3^-}{J^- \cdot J_2} = k$$

folgt

$$J_2 = \frac{J_3^-}{J^- \cdot k} = K \ .$$

Ersetzt man J_2 durch diesen Ausdruck in der Gleichung

$$H^8 \left(\frac{FeCy_6^{\equiv\equiv\equiv}}{FeCy_6^{\equiv\equiv\equiv}} \right)^2 \cdot \frac{J^{-2}}{J_2}$$

so erhält man die Gleichung

$$H^8 \left(\frac{FeCy_6^{\equiv\equiv\equiv}}{FeCy_6^{\equiv\equiv\equiv}} \right)^2 \cdot \frac{J'^3}{J_5^-} = k$$

Die vermittelst dieser Gleichung berechneten k-Werte zeigen durchaus keine Konstanz. Dagegen wurden bei Ersatz der achten Potenz der H-Ionenkonzentration durch die vierte annähernd konstante Werte erhalten, wie aus den folgenden Tabellen hervorgeht. Die Konstanten sind aus den in den Tabellen 2 und 3 angegebenen Gleichgewichtskonzentrationen berechnet worden.

Tabelle 6.

0,05 K_3FeCy_6 + 0,1 KJ + x HCl . t = 25°

H+ (Millimol)	k . 10^6
50	10
100	20
166,66...	25
200	25,6
250	24,6
333,33..	21,0

Tabelle 7.

0,05 K_3FeCy_6 + 0,1 KJ + x HCl . t = 0°

H+ (Millimol)	k . 10^{11}
50	17,8
100	24,3
166,66...	24,8
200	25,2
250	18,0
333,33...	24,6

Solche Fälle von Reaktionsvereinfachungen sind nicht selten; bei zahlreichen anderen Reaktionen tritt ähnliches auf, sodass gar kein Zusammenhang zwischen der Ordnung der Reaktion und den Molekularverhältnissen der Formelgleichung zu bestehen scheint. Die gewöhnliche Gleichung

$$6\ FeCl_2 + KClO_3 + 6\ HCl = 6\ FeCl_3 + KCl + 3\ H_2O$$

lässt eine Reaktion dreizehnter Ordnung erwarten, und die Ionengleichung

$$6\ Fe^{++} + ClO_3^- + 6\ H^+ = 6\ Fe^{+++} + Cl^- + 3\ H_2O$$

ergiebt die gleiche Forderung; trotzdem ist sie dritter Ordnung.[1]) Eine Erklärung für diese Abweichungen hat van't Hoff[2]) zu geben versucht.

V.

Einfluss der Temperatur auf das Gleichgewicht.

In ihrer Arbeit über die Esterbildung haben Berthelot und Péan de St. Gilles zum ersten Male Gelegenheit gehabt, den Einfluss der Temperatur auf die Gleichgewichtszustände zwischen Alkohol, Säure, Ester und Wasser messend zu verfolgen. Aus diesen Messungen ging hervor, dass ein Einfluss der Temperatur selbst innerhalb des grossen Intervalls von 18—210° fast gar nicht zu bemerken war.

Auch Ostwald gelangte bei seinen Messungen über die relative Affinität der Säuren zu den Basen nach der volumchemischen Methode zu dem gleichen Resultate. Es zeigte sich der Einfluss der Temperaturen von 0° bis 60° fast gleich Null.

Auch die Reaktion zwischen Ferrisulfat und Jodkalium wurde von der Temperatur nur verhältnismässig wenig beeinflusst.

Reaktionen, welche in höherem Masse von der Temperatur abhängig sind, beruhen meistens auf Dissoziationsvorgängen, so die Dissoziation des Stickstoffhyperoxyds, des Phosphorpentachlorids und dergl.

Für den Einfluss der Temperatur auf die Dissoziation des Stickstoffhyperoxyds hat W. Gibbs nach den Messungen von Deville und Troost[3]) eine Formel entwickelt, welcher sich die experimentellen Daten ziemlich gut anpassen. Doch gilt diese Formel zunächst nur für gasförmige Systeme. Als aber van't Hoff gezeigt hatte, eine wie weitgehende Analogie zwischen den Eigenschaften der Gase und denen

[1]) Zeitschrift f. physik. Chemie 22, 210.
[2]) Studien zur chemischen Dynamik.
[3]) Compt. rend. 64, 273 (1867).

verdünnter Lösungen bestände, wurde die von Gibbs abgeleitete Formel auch auf Vorgänge in wässriger Lösung angewandt. Der Satz, den van't Hoff aus diesen Betrachtungen herleitete, lautet:

„Ein chemisches Gleichgewicht verschiebt sich durch Aenderung der Temperatur in dem Sinne, dass bei fallender Temperatur die mit Wärmeentwickelung, bei steigender Temperatur die umgekehrte, mit Wärmeverbrauch verbundene Reaktion vorschreitet."

Dieser Satz ist ein Specialfall eines allgemeinen Princips, welches fast für alle Vorgänge des Naturgeschehens Giltigkeit hat, und welches man in folgender Gestalt aussprechen kann:

Wenn man in einem im Gleichgewicht befindlichen Systeme eine der Bedingungen des Gleichgewichts zwangsweise so ändert, dass das System ein neues Gleichgewicht aufsucht, so ändern sich die andern korrelativen Gleichgewichtsbedingungen so, dass sie sich dem Zwang widersetzen.

Erhöht man also die Temperatur eines im Gleichgewicht befindlichen Systems, so findet eine mit Wärmeverbrauch verbundene Reaktion statt, welche sich der Temperatur widersetzt.

Der grosse Einfluss, den die Temperatur auf das Gleichgewicht zwischen Ferricyankalium und Jodkalium in saurer Lösung ausübt, ist schon bei der Besprechung der Ausführung der Versuche erwähnt worden, er ist aus dem Verlauf der Kurven (s. Kurventabelle im Anhang) deutlich ersichtlich und zeigt sich um so bedeutender, je mehr sich die Umsetzung der Vollständigkeit nähert. Eine 0,05 n-Salzsäure bewirkt z. B. bei 25° eine Umsetzung von 10,6 %, bei 0° eine solche von 15,6 %, also eine um 5% grössere Jodabscheidung, bei Anwendung einer 0,33.. n-Salzsäure beträgt aber die Differenz ca. 10 %, also fast das Doppelte. Auch die mit Essigsäure ausgeführten Versuche zeigen die Beeinflussung durch die Temperatur in hohem Masse. Zur Erklärung der Wirkung der Säure an sich wurde die Aenderung in den Dissoziationsverhältnissen angenommen. Hiernach würde sich der Temperatureinfluss

durch die Thatsache erklären lassen, dass im Allgemeinen eine Temperaturerhöhung die Dissoziation begünstigt, im vorliegenden Falle also die Dissoziation der Ferrocyanwasserstoffsäure erhöht, wodurch eine Förderung der Reaktion im Sinne von rechts nach links, folglich eine Verminderung der Jodausscheidung erfolgen müsste. Die Thatsachen bestätigen dies auch.

VI.

Die Geschwindigkeit des Reaktionsverlaufs zwischen Ferricyankalium und Jodkalium.

Zur Vervollständigung der Untersuchungen über das Gleichgewicht zwischen Ferricyankalium und Jodkalium wurden einige Geschwindigkeitsmessungen ausgeführt. Bevor diese aber selbst beschrieben werden, seien einige theoretische Betrachtungen vorausgeschickt.

In dem Falle, dass eine Reaktion zweiter Ordnung zwei Stoffe ergiebt, die wieder unter Bildung der ursprünglichen Stoffe aufeinander reagieren können, haben wir die Geschwindigkeitsgleichung

$$\frac{dx}{d\vartheta} = k_1 (A-x)(B-x) - k_2 (C+x)(D+x)$$

oder, falls die Umwandlungsprodukte ursprünglich noch nicht vorhanden waren,

$$\frac{dx}{d\vartheta} = k_1 (A-x)(B-x) - k_2 . x^2$$

Für $\frac{dx}{d\vartheta} = 0$, den Zustand des Gleichgewichts, ergiebt sich:

$$\frac{k_2}{k_1} = \frac{(A-\xi)(B-\xi)}{(C+\xi)(D+\xi)} \text{ bez. } \frac{(A-\xi)(B-\xi)}{\xi^2} = \alpha$$

mittelst welcher Beziehung sich einer von beiden Ge-

schwindigkeits-Koeffizienten eliminieren lässt. Die Geschwindigkeitsgleichung bleibt auch in diesem Falle vom zweiten Gerade in Bezug auf x, und das Integral lautet nach der Elimination von k_2 durch α

$$\frac{1}{\sqrt{[(A+B)+\alpha(C+D)]^2-4(1-\alpha)(AB-\alpha . CD}}$$

$$\log\text{ nat}\ \frac{2(1-\alpha)x-(A+B)-\alpha(C+D)-\sqrt{[A+B+\alpha(C+D)]^2-4(1-\alpha)(AB-\alpha CD)}}{2(1-\alpha)x-(A+B)-\alpha(C+D)+\sqrt{[A+B+\alpha(C+D)]^2-4(1-\alpha)(AB-\alpha CD)}}$$

$$= k_1\ \vartheta + \text{const.}$$

oder in einfacher Gestalt, wenn $C = D = O$ angenommen wird,

$$\frac{1}{\sqrt{(A+B)^2+4\alpha AB}}$$

$$\log\text{ nat}\ \frac{2(1-\alpha)x-(A+B)-\sqrt{(A+B)^2+4(1-\alpha)AB}}{2(1-\alpha)x-(A+B)+\sqrt{(A+B)^2+4(1-\alpha)AB}}$$

$$= k_1\ \vartheta + \text{const.}$$

Beide Gleichungen entsprechen dem Schema der gewöhnlichen Gleichung zweiter Ordnung, nur dass an Stelle der dort vorhandenen wirksamen Mengen oder Konzentrationen A und B verwickeltere Ausdrücke der Versuchskonstanten treten. Lässt man die Gegenreaktion verschwindend gering werden, so wird $\alpha = O$ und die Gleichungen gehen, wie notwendig in jene über.

Durch eine von Guldberg und Waage[1]) angegebene Umformung kann man die Analogie noch weiter treiben. Die Gleichung

$$(A-x)(B-x) - \alpha(C+x)(D+x) = O$$

[1]) Journ. f. prakt. Chemie 19, 81 (1879).

hat zwei Wurzeln: bezeichnet man diese mit r_1 und r_2, so gilt die Gleichung

$$(A-x)(B-x) - \alpha(C+x)(D+x) = (r_1-x)(r_2-x)$$

und daher ergiebt sich die Geschwindigkeitsgleichung

$$\frac{dx}{d\vartheta} = k_1 (r_1-x)(r_2-x),$$

wodurch wir völlig die der einfachen Reaktion zweiter Ordnung zukommende Gestalt erhalten.

Was nun den Wert dieser Wurzeln anlangt, so ist einer von ihnen eine bereits erwähnte Grösse, nämlich ξ, die umgesetzte Menge beim Gleichgewicht. Denn es gilt

$$(A-\xi)(B-\xi) - \alpha(C+\xi)(D+\xi) = 0,$$

was mit der obigen Gleichung zusammenfällt, wenn $x = \xi$ gesetzt wird.

Berechnet man hiernach ξ, so folgt

$$\xi = \frac{A+B+\alpha(C+D)}{2(1-\alpha)} \pm \sqrt{\left[\frac{A+B+\alpha(C+D)}{2(1-\alpha)}\right]^2 - \frac{AB-\alpha CD}{1-\alpha}}$$

Von den beiden Zeichen gilt das obere für $\alpha < 1$ und das untere für $\alpha > 1$, denn ξ muss immer kleiner als A oder B sein. Das andere Zeichen giebt die zweite Wurzel der Gleichung; nennen wir sie h, so ist

$$h = \frac{A+B+\alpha(C+D)}{2(1-\alpha)} \mp \sqrt{\left[\frac{A+B+\alpha(C+D)}{2(1-\alpha)}\right]^2 - \frac{AB-\alpha CD}{1-\alpha}}$$

Damit wird die Geschwindigkeitsgleichung

$$\frac{dx}{d\vartheta} = k_1 (\xi - x)(h - x)$$

und ihr Integral für $x = 0$, $\vartheta = 0$

$$\frac{1}{h-\xi} \log \text{nat} \frac{\xi(h-x)}{h(\xi-x)} = k_1 \vartheta .$$

Setzt man, um den einfachsten Fall zu haben, $A = B$ und $C = D = 0$, so ist

$$\xi = \frac{A}{1 + \sqrt{\alpha}} \quad \text{und} \quad h = \frac{A}{1 - \sqrt{\alpha}}$$

Es werden also keineswegs auch die beiden „scheinbaren Mengen“ einander gleich, wenn es die wirklichen Mengen der Ausgangsstoffe waren, und die Reaktionsgleichung zweiter Ordnung mit Gegenreaktion nimmt niemals die diesem Falle ohne Gegenreaktion entsprechende hyperbolische Gestalt an. Der einzige Fall, wo ξ und h gleich würden, wäre $\sqrt{\alpha} = 0$; das heisst aber: es findet keine Gegenreaktion statt. Die experimentelle Prüfung der Gleichung ist gleichzeitig mit ihrer ersten Aufstellung von Guldberg und Waage[1]) gegeben worden.

Es wurde der Versuch gemacht, auch für die Reaktion zwischen Ferricyankalium und Jodkalium aus den Geschwindigkeitsmessungen die eine Geschwindigkeitskonstante zu berechnen.

Die Untersuchungen konnten sich nur auf ein beschränktes Konzentrationsgebiet erstrecken, weil z. B. schon 0,025 n-Lösungen von Ferricyankalium und Jodkalium nicht mehr messbar auf einander einwirken. Die Lösungen waren neutral. Da die Reaktion verhältnismässig langsam verläuft, so ist der Fehler, welcher durch den Fortgang der Reaktion während der Dauer der Titration entstehen könnte, nur gering, was auch dadurch bewiesen wird, dass zu verschiedenen Zeiten mit Thiosulfatlösungen verschiedenen Titers gemessene Jodmengen dieselben Resultate ergaben. Die Methode der Messungen war die übliche: Zu gewissen Zeiten wurden mit einer auf 25° geaichten Pipette 20 cm³ der Reaktionsflüssigkeit den im Thermostaten von 25° befindlichen Flaschen entnommen und mit Thiosulfat (für Versuchsreihe 1) und 2) 0,01 n, für die übrigen 0,001 n titriert. Die unter x angeführten Werte sind das Mittel von mehreren unabhängig ausgeführten Messungen, ϑ ist in Minuten ausgedrückt.

[1]) Étud. sur les aff. chim. Christiania 1867.

Versuchsreihen:

1. 0,033... K_3 Fe Cy_6 : 0,25 KJ

ϑ	x
5	0,80
15	2,20
25	3,17
35	3,93
45	4,45
55	4,85
65	5,18
75	5,41
85	5,71
95	5,80
∞	5,92

2. 0,25 K_3 Fe Cy_6 : 0,033... KJ

ϑ	x
5	0,4
15	1,1
25	1,4
35	1,85
45	2,20
55	2,40
65	2,55
75	2,75
85	2,90
∞	3,02

3. 0,05 K_3 Fe Cy_6 : 0,1 KJ

ϑ	x
10	2,95
20	5,75
30	8,75
40	11,58
50	14,60
60	16,30
70	18,00
:	
∞	20,40

4. 0,033... K_3 Fe Cy_6 : 0,1 KJ

ϑ	x
10	1,41
20	2,92
30	4,50
40	5,91
50	7,56
62	8,84
71	9,77
80	10,69
90	11,95
∞	14,68

5. 0,05 K_3 Fe Cy_6 : 0,05 KJ

ϑ	x
10	—
20	1,25
30	1,90
40	2,85
50	3,15
60	3,65
70	4,40
80	4,85
90	5,20
∞	8,83

Unter Zugrundelegung der Integrationsgleichung

$$\frac{1}{h-\xi} \log \text{ nat. } \frac{\xi\,(h-x)}{h\,(\xi-x)} = k_1 . \vartheta$$

wurden die in den nachstehenden Tabellen angegebenen Werte für k_1 aus den in Versuchsreihe 1 und 2 gefundenen x-Werten berechnet[1]) Die übrigen Geschwindigkeitsmessungen konnten wegen des geringen Unterschiedes der Werte von h und ξ (s. o.) zur Berechnung nicht verwendet werden.

[1]) Die Konzentrationen wurden bei der Berechnung in Normalitäten ausgedrückt, statt der natürlichen Logarithmen wurden dekadische benutzt.

Tabelle 8.

ϑ	$k_1 . 10^2$
5	746
15	715
25	564
35	570
45	577
55	556
65	541
75	543

Tabelle 9.

ϑ	$k_1 10^2$
5	704
15	674
25	621
35	580
45	564
55	546
65	540
75	540
85	539

Wie aus den Tabellen ersichtlich ist, lässt die Konstanz der Werte für k_1 am Anfang viel zu wünschen übrig, im späteren Verlauf der Reaktion werden aber die Werte konstant. Die Reaktion verläuft nicht ohne anfängliche Störungen. Auch tritt, wie Ostwald an der Reaktion zwischen Bromsäure und Jodwasserstoffsäure gezeigt hat, überall da, wo sich Jod in Gegenwart von Jodkalium ausscheidet, eine Verzögerung der Reaktionsgeschwindigkeit ein, welche darin ihren Grund haben dürfte, dass das komplexe Ion $\overline{J_3}$ weniger stark wirkt wie das einfache $\overline{J}$. Dass aber die Reaktion nach der Geschwindigkeitsgleichung der Gegenreaktion zweiter Ordnung verläuft, erkennt man auch daraus, dass die berechneten Konstanten trotz der grossen Verschiedenheit der gewählten Konzentrationen nahezu gleich sind.

Einfluss der Stärke auf die Reaktionsgeschwindigkeit.

Einen eigentümlichen Einfluss auf die Reaktionsgeschwindigkeit zeigte die Stärke, indem sie anscheinend katalytisch verzögernd wirkt (Tabelle 10). Angewendet wurde eine aus reiner Reisstärke hergestellte Stärkelösung, welche auf 1 Liter Reaktionsflüssigkeit bezogen ca. 3 g

Tabelle 10.

0,05 $K_3Fe\,Cy_6$: 0,1 KJ. $t = 25^0$.

ϑ	Titer ohne Stärke	Titer mit Stärke
10	2,95	2,46
20	5,75	4,92
30	8,75	7,80
40	11,58	10,33
50	14,60	12,37
60	16,30	14,52
70	18,00	16,00
∞	20,04	19,95

Stärke enthielt. Das Reaktionsgemisch hatte eine dunkelgrüne Farbe. Zur Titration wurde natürlich noch Stärkelösung hinzugesetzt.

Die Stärke verlor aber diese Eigenschaft, wenn sie sich längere Zeit mit Jodkaliumlösung zusammen befand. Stärke- und Jodkaliumlösung wurden in der entsprechenden Konzentration vermischt und 24 Stunden lang in gut verschlossenen Stöpselflaschen zur Vermeidung einer Lufteinwirkung sich selbst überlassen. Die Jodkalium-Stärkelösung zeigte dann auch auf Zusatz von Salzsäure keine Spur von freiem Jod an. Mit dieser Mischung wurde das Reaktionsgemisch in genau denselben Konzentrationsverhältnissen wie vorher hergestellt. Es nahm jetzt eine eigentümlich rote Farbe an, welche natürlich nicht von freiem Jod herrühren konnte. Die Reaktionsgeschwindigkeit war aber jetzt nicht verzögert, wie aus folgender Versuchsreihe hervorgeht.

Tabelle 11.

v	Titer ohne Stärke	Titer mit Stärke
10	2,9	2,92
20	5,9	5,80
30	8,85	8,80
40	11,60	11,60
50	15,50	15,40
∞	19,95	19,80

Vielleicht steht die verzögernde Wirkung im Zusammenhang mit der colloidalen Natur der Stärke, die in Berührung mit Jodkalium abgeschwächt wird.

Eine ähnliche Erscheinung findet man wieder, wenn man die Einwirkung der Stärke auf die Gegenreaktion untersucht. Sehr verdünnte Lösungen von Ferrocyankalium und Jod (0,001 n) setzen sich momentan und praktisch vollständig um. Fügt man aber zur Ferrocyankaliumlösung Stärkelösung und dann aus einer Bürette langsam Jodlösung hinzu, so tritt sehr bald die Bläuung der Jodstärke auf, welche dann nur sehr langsam wieder verschwindet.

Derartige katalytische Verzögerungen stossen theoretisch wie experimentell auf keinerlei Widersprüche, und es sind von Ostwald und seinen Schülern in neuester Zeit Versuche nach dieser Richtung hin unternommen worden.

Auffällig ist nur, dass ein so indifferenter Körper wie die Stärke sich solcher prägnanter Wirkungen fähig erweist. Vor kurzem hat aber Ostwald[1]) bei seinen interessanten Untersuchungen über die mit der Auflösung von Chrommetall in Säuren verbundenen periodischen Erscheinungen (abwechselnd schnelle und langsame Auflösung) ein gleichfalls sehr merkwürdiges Verhalten der Stärke konstatiert. Er fand, dass die Stärke, selbst in sehr verdünnter Lösung die Eigenschaft besass, diese Schwingungen hervorzurufen. Die colloïdale Natur der Stärke konnte hierbei nicht zur Erklärung herangezogen werden, da andere Colloïdkörper in keiner Weise dazu gebracht werden konnten, Schwingungen hervorzurufen.

[1]) Zeitschr. f. phys. Chemie 35. (1900).

VII.

Anwendung der Ergebnisse auf die Titration des Zinks mit Ferricyankalium und Jodkalium.

Die Titration des Zinks mittelst Ferricyankalium uud Jodkalium beruht, wie schon erwähnt, auf der Umsetzung von Ferricyanzink in Ferrocyanzink in saurer Lösung. In neutraler Lösung erfolgt die Umsetzung nach der Gleichung

$$2\,Zn_3\,(Fe\,Cy_6)_2 + 4\,KJ = 3\,Zn_2\,Fe\,Cy_6 + K_4\,Fe\,Cy_6 + 2\,J_2\,.$$

Aus dieser Gleichung ist zu ersehen, dass die Abscheidung von Jod kein Mass für die vorhandene Zinkmenge sein kann, weil gleichzeitig eine zweite Reaktion vor sich geht, nämlich die der Umsetzung von Ferricyankalium und Jodkalium entgegenwirkende Reaktion

$$K_4\,Fe\,Cy_6 + J,$$

welche, wie wir gesehen hatten, einen sehr grossen Geschwindigkeitskoeffizienten besitzt. Man kann aber durch Säure diese Reaktion vollkommen aufheben, wobei sich jedoch eine neue Schwierigkeit ergiebt. Bei der Fällung des Zinks als Ferricyanzink ist es nicht möglich, einen Ueberschuss von Ferricyankalium mit Eisenoxydulsalz zu erkennen, (was Mohr zwar angiebt), weil Ferricyanzink in Wasser und verdünnten Säuren in geringer Menge löslich ist. Man erhält also durch Prüfen mit Oxydulsalz stets die Blaufärbung von Turnbull's Blau, selbst wenn noch nicht alles Zink ausgefällt ist. Man muss daher einen Ueberschuss von Ferricyankalium anwenden. Wir erhalten dann in der Lösung Ferricyankalium und Jodkalium, welche sich um so mehr umsetzen, als Säure vorhanden ist. Am geeignetsten wird die Essigsäure sein, die nach den vorhergehenden Untersuchungen in verschiedenen Konzentrationen fast gleich und nur in sehr geringem Masse die Einwirkung von Jodkalium auf Ferricyankalium befördert.

Mohr versetzte die zu untersuchenden salzsauren Zinklösungen mit essigsaurem Natron. Da er keine zahlenmässigen Angaben über die Zusätze macht, so ist nicht

festzustellen, ob dadurch der Einfluss der Salzsäure vollständig unschädlich gemacht worden war. Thatsächlich weisen fast alle Beleganalysen Mohr's höhere Werte auf, als der Theorie entspricht. Einige seiner Analysen seien hier angegeben:

Angewandt:	Gefunden:
0,3494 g Zn O	1. 0,3550 g Zn O
	2. 0,352 g „
	3. 0,3501 g „
	4. 0,3538 g „
	5. 0,3501 g „

Die folgenden Versuche zeigen, dass man, wenn nur freie Essigsäure vorhanden ist, sehr genau stimmende Analysen erhält, deren Werte aber eher um eine Kleinigkeit zu niedrig als zu hoch ausfallen.

6,25 g analysenreines Zinksulfat wurden zu 250 cm^3 aufgefüllt, wovon je 20 cm^3 (= 0,5 g Salz) zur Titration verwendet wurden. Ferricyankalium und Jodkalium wurden in einer ca. 100 % Zink entsprechenden Menge zugesetzt und zwar in einer Verdünnung, dass das Volumen des Gemisches 60 cm^3 betrug. Zuletzt wurden noch 20 cm^3 n-Essigsäure hinzugefügt. Die Umsetzung war in wenigen Sekunden beendigt. Die Titration des ausgeschiedenen Jods geschah mit einer ca. 0,1 n-Thiosulfatlösung.

Tabelle 12.

Angewandt:	berechnet:		gefunden:	
	cm^3 0,1 n =		cm^3 0,1 n =	
0,5 g $Zn SO_4 . 7H_2O$	$Na_2S_2O_3$	Zn %	$Na_2S_2O_3$	Zn %
„	11,59	22,68	11,57	22,66
„	„	„	11,52	22,62
„	„	„	11,54	22,65

Ganz fehlerhaft werden die Analysen, wenn Jodkalium wie bei der umgekehrten Methode der Ferricyanbestimmung mit Zinksalz und Jodkalium, in fester Form oder in konzentrierter Lösung zugesetzt wird. Man erhält dann stets viel zu hohe Analysenwerte.

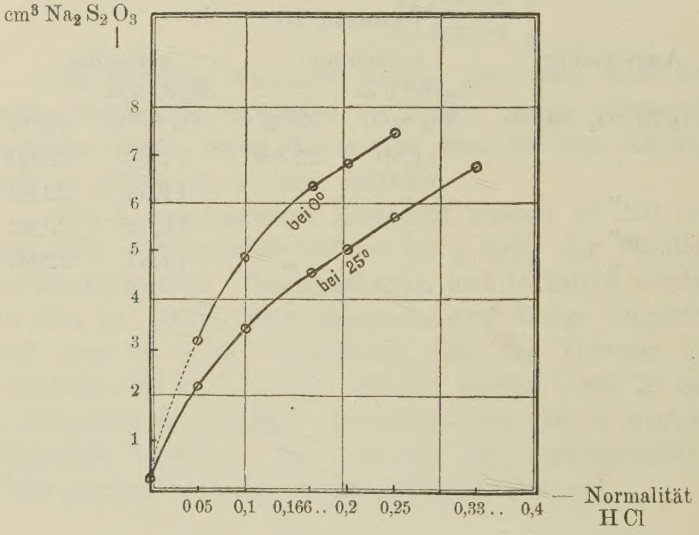
Mohr fand, dass auch die Reihenfolge der Zusätze von Ferricyankalium und Jodkalium nicht gleichgiltig wäre, ob also Jodkalium vor oder nach der Fällung des Ferricyanzinks zugesetzt wurde. Es ergab sich aber, dass bei Anwendung verdünnter Jodkaliumlösung ein Unterschied in dieser Hinsicht nicht zu bemerken war. Die nachstehenden Analysen wurden so ausgeführt, dass verdünnte Jodkaliumlösung vor dem Ferricyankalium zugesetzt wurde. Die Genauigkeit der Resultate ist dieselbe.

Tabelle 13.

Angewandt:	berechnet:		gefunden:	
	cm_3 0,1 n =		cm_3 0,1 n =	
0,5 g $ZnSO_4.7H_2O$	$Na_2S_2O_3$	Zn %	$Na_2S_2O_3$	Zn %
„	11,59	22,68	11,50	22,60
„	„	„	11,52	22,62
„	„	„	11,52	22,62
„	„	„	11,54	22,65

Anhang.

Kurven-Tabelle.



0,05 $K_3Fe\,Cy_6$ + 0,1 KJ + x HCl bei 0° und 25°

Lebenslauf.

Ich, Alfred Hoffmann, Sohn des Kgl. Eisenbahn-Güterexpedienten Carl Hoffmann, wurde am 11. Juli 1876 zu Oels geboren. Ich besuchte das Kgl. Realgymnasium zu Tarnowitz O.-S., das ich Ostern 1896 mit dem Zeugnis der Reife verliess. Ich werde dieser Anstalt ein dankbares Andenken bewahren. Seit April 1896 widmete ich mich dem Studium der Naturwissenschaft, speciell der Chemie, an der hiesigen Universität. August bis November 1900 war ich Assistent an der agrikult.-chem. Versuchsstation der Landwirtschaftskammer für die Provinz Brandenburg zu Dahme (Mark). Das chemische Verbandsexamen bestand ich am 31. Juli 1899, das Examen rigorosum am 4. und 5. März 1901. Seit dem 1. April dieses Jahres bin ich als Betriebsleiter-Assistent an der Gräfl. Hugo-Zinkhütte zu Antonienhütte O.-S. angestellt.

Während meiner Studienzeit besuchte ich die Vorlesungen und Uebungen folgender Herren Professoren und Dozenten:

Abegg, Ahrens, Bäumker, Bohn, Cohn †, Franz, Frech, Freudenthal, Gürich, Heydweiller, Hintze, Kükenthal, Küster, Ladenburg, London, O. E. Meyer, Milch, Neisser, Scholtz, Stern, Vogt.

Ihnen allen sage ich meinen besten Dank.

Thesen.

1. Die metallische Natur des Ammoniums wird durch das Verhalten seines Amalgams bewiesen.

2. Die Erklärung der Passivität des Chroms durch die Annahme der Bildung einer Oxydschicht ist nicht haltbar.

3. Eine in Bezug auf Einfachheit und Genauigkeit den Anforderungen der Hüttentechnik genügende Methode zur titrimetrischen Bestimmung des Zinks ist zur Zeit noch nicht gefunden.